

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-110431

(P2001-110431A)

(43)公開日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 M 4/90

識別記号

F I

テ-マコ-ト(参考)

H 01 M 4/90

B 5 H 01 8

X 5 H 02 6

Y

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数6 O.L (全8頁)

(21)出願番号

特願平11-288953

(22)出願日

平成11年10月12日 (1999.10.12)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 井上 和之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 小坂 哲

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100095669

弁理士 上野 登

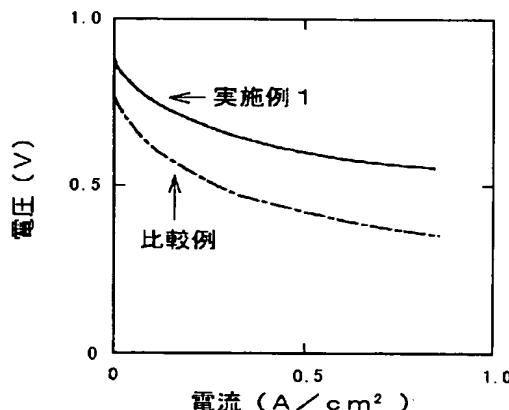
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 燃料電池電極

(57)【要約】

【課題】 より少ない触媒量でより高い電池出力特性が得られる燃料電池電極を提供すること。

【解決手段】 パーフルオロスルホン酸ポリマのようなイオン伝導性物質とカーボンブラックのような電子伝導性物質と Pt触媒のような触媒活性物質からなる電極触媒層に、自己分極特性を有する電気石(トルマリン)のような珪酸塩鉱物粒子をラジカル活性化物質として配合する。電気石(トルマリン)に代えてチタン酸バリウムのような無機系強誘電物質粒子、ポリフッ化ビニリデン等の有機系強誘電物質、あるいは酸化鉄のような磁性物質などを配合することもできる。



燃料電池セル(電気石)の電流-電圧特性

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン伝導性物質と電子伝導性物質と触媒活性物質からなる電極触媒層に、電池に供給される燃料のラジカル活性化を促進するラジカル活性化物質を配合したことを特徴とする燃料電池電極。

【請求項2】 イオン伝導性物質が高分子固体電解質材料であり、電子伝導性物質がカーボン粉末であり、触媒活性物質が少なくとも1種類の貴金属を含む微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池電極。

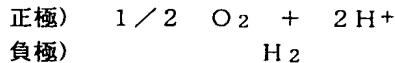
【請求項3】 前記ラジカル活性化物質が、自己分極特性を有する珪酸塩鉱物の粒子であることを特徴とする請求項1または2に記載の燃料電池電極。

【請求項4】 前記ラジカル活性化物質が、強誘電体物質の粒子であることを特徴とする請求項1または2に記載の燃料電池電極。

【請求項5】 前記ラジカル活性化物質が、強誘電性高分子物質であることを特徴とする請求項1または2に記載の燃料電池電極。

【請求項6】 前記ラジカル活性化物質が、磁性体物質の粒子であることを特徴とする請求項1または2に記載の燃料電池電極。

【発明の詳細な説明】



式からも明らかのように、水素や酸素などの反応物質の他に、電子とイオンの供給・伝達が必要である。

【0005】 ところでこのような反応メカニズムにおいて、電極反応をスムーズに行わせるため、従来一般的に知られている燃料電池の電極触媒層としては、例えば、カーボンブラックのような炭素材料を電子伝導性の触媒担体とし、これにPtなどの触媒活性物質を担持したものを高分子固体電解質のようなイオン伝導性物質と混合したものである。ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のようなバインダが配合されている場合もある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような従来一般に知られる構造の電極触媒層によれば、Ptなどの触媒活性物質の配合量、すなわち触媒量を多くしなければ、電池出力が十分に得られない。そしてその触媒金属はPtなどの高価な貴金属が一般に用いられているために、それだけ材料コストが高くなるという問題があった。

【0007】 そこで本発明者らは種々検討を重ねた結果、燃料極に供給される燃料ガスを活性化させ、イオン伝導性物質との協働によりプロトン伝導経路を形成するか、あるいは電子伝導性物質との協働により電子伝導経路を形成することのできる物質を混合することが有効ではないかと考えるに至ったものである。

【0008】 本発明の解決しようとする課題は、少ない触媒量でより高い電池出力特性が得られる燃料電池電極

【0001】

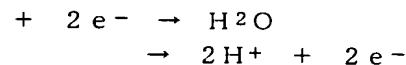
【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池電極に関し、更に詳しくは、高分子電解質型燃料電池などの燃料電池における高分子固体電解質に接する電極の触媒層の改良技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 例えば、高分子電解質型燃料電池は、高分子固体電解質の一方の面に燃料極(アノード極)を設け、他方の面に空気極(カソード極)を設けた電極-電解質接合体を基本構造とする。そしてその電池電極は、通常、触媒層とガス拡散層とからなり、触媒層が電解質に接する構成とされている。

【0003】 このような構成の燃料電池において、その反応メカニズムは、燃料極に燃料ガス(水素など)が供給され、空気極には酸化剤ガス(空気など)が供給されると、燃料極で発生した水素イオンが電解質を介して空気極へ移動し、空気極で水(H₂O)となるという電気化学的反応を利用して電気エネルギーが取り出されるというものである。

【0004】 その場合に燃料電池の電極反応は、電極触媒上で進行するが、例えば、水素-酸素燃料電池の場合



を提供することにある。これにより電池出力の増大を図ると共に、電極材料コストの低廉化を達成しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 この課題を解決するため本発明の燃料電池電極は、請求項1に記載のように、イオン伝導性物質と電子伝導性物質と触媒活性物質からなる電極触媒層に、電池に供給される燃料のラジカル活性化を促進するラジカル活性化物質を配合したことを要旨とするものである。

【0010】 この場合に、イオン伝導性物質としては、高分子固体電解質材料、例えば、パーカーフルオロスルホン酸ポリマのほか、スチレンジビニルベンゼンスルホン酸系ポリマなどのイオン交換樹脂が好適なものとして適用される。

【0011】 また、電子伝導性物質としては、カーボン粉末(粒子)が好適であり、さらに、触媒活性物質としては、Pt、Pd、Ru、Os、Ir、Rh、Auなどの貴金属の中から選ばれた1種又は2種以上の混合触媒が適当なものとして挙げられる。

【0012】 そして「ラジカル活性化物質」としては、請求項3に記載される、自己分極特性を有する珪酸塩鉱物の粒子、例えば、電気石(トルマリン)のような物質の粒子であって、その粒径が0.1~10μm程度の大きさのものが好ましい。電気石(トルマリン)は、電池反応下での熱・圧力といった外的な作用によってプラス

とマイナスに分極し、燃料極に供給される燃料ガス（水素ガスなど）をプラスイオン化させる。

【0013】またこの電気石（トルマリン）は、自己分極によりプラス極とマイナス極とを有することから、イオン（プロトン）伝導性と電子伝導性とを具有し、電極触媒層で発生したH⁺（プロトン）をパーフルオロスルホン酸ポリマのようなイオン伝導性物質との協働により空気極へ移動しやすくし、また電極触媒層で発生した電子（e⁻）をカーボン粒子のような電子伝導性物質との協働によりやはり電気回路を介して空気極へ移動しやすくする。そのために少ない触媒量でも電池反応が促進され、高い電池出力が得られることとなる。

【0014】そのほかに「ラジカル活性化物質」としては、請求項4に記載される、無機の強誘電体物質（例えば、チタン酸バリウムTiBa₂O₃）の粒子、あるいは請求項5に記載される、有機の強誘電性高分子物質

（例えば、ポリフッ化ビニリデン）を電極触媒層に配合することも有効である。チタン酸バリウムのような強誘電体物質は、電池反応下での熱や圧力によって電気を生じ、燃料ガスのイオン化を促進すると共に、電子伝導性物質であるカーボン粒子と同じような電子伝導性を有するに至ることから電子伝導経路を形成し、電極触媒層で発生した電子（e⁻）の移動性を高める働きがある。

【0015】さらにポリフッ化ビニリデンのような強誘電性高分子物質は、やはり強誘電性を有することから電池反応下での熱や圧力によって電気を生じ、燃料ガスのイオン化を促進するが、それと同時にパーフルオロスルホン酸ポリマのようなイオン伝導性も有するためイオン伝導経路を形成し、電極触媒層で発生したプロトン（H⁺）の移動性を高める働きがある。

【0016】そのほかに請求項6に記載される、磁性体物質（例えば、鉄フェライトFeO・Fe₂O₃）の粒子を電極触媒層に配合することも有効である。この磁性体物質は電池反応下での熱などによって磁性力が生じ、燃料ガスをイオン化させ易くする等の働きが生じるものである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好適な実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。初めに図1は、本発明の一実施形態に係る高分子電解質型燃料電池セルの構成を示したものである。この高分子電解質型燃料電池セル10は、高分子電解質12を挟んで一方の面に燃料極14が設けられ、他方の面に空気極16が設けられている。そして燃料極14側、および空気極16側にはそれぞれ集電体（セパレータ）18a、18bが配設され、燃料極14側には水素ガスなどの燃料ガスが貯留する燃料ガス流路20が形成されると共に、空気極16側には空気などの酸化剤ガスが貯留する酸化剤ガス流路22が形成されている。そしてこの燃料電池セル10は積層状に組み立てられて積層型燃料電池として使用されるもの

である。

【0018】この場合に、前記高分子電解質12は、既述したナフィオン（登録商標、デュボン社製）の商品名で知られるパーフルオロスルホン酸のポリマのイオン交換樹脂、あるいはスチレンジビニルベンゼンスルホン酸ポリマのイオン交換樹脂が用いられている。膜の厚さは、100～200μmが範囲として好適である。

【0019】また、燃料極14および空気極16は、図2に拡大して示したように、電解質12との接触面側に触媒層14a、16aが設けられ、スペーサ18a、18bとの接触面側にガス拡散層14b、16bが設けられている。触媒層14a、14bはともに、白金（Pt）等の電極触媒をカーボン粒子に担持させた層であり、ガス拡散層16a、16bは多孔質材料により構成されている。例えば、反応ガスや生成ガス、水等の物質の拡散性と、電子の伝導性とを両立させることができた材料、具体的には、カーボンペーパー、カーボンクロス、あるいはカーボン粉末をポリテトラフルオロエチレンなどの高分子バインダと共にシート状に成形したもの等、通気性を有し、しかも均一な気孔系分布を有する多孔質の炭素系材料が用いられる。さらに集電体（セパレータ）は、集電性能が高く、酸化水蒸気雰囲気下でも安定な緻密質のグラファイトが一般的に用いられている。

【0020】以下に具体的に本発明の実施例について説明する。

＜実施例1＞良好に乾燥したカーボンブラックの微粉末に重量比で20%となるようにPtを担持したPt担持炭素粉を20mg、パーフルオロスルホン酸ポリマのイオン交換樹脂であるナフィオン（商品名、デュボン社）のアルコール溶液（ポリマ含量10%）をポリマ含量40mg相当、電気石（トルマリン）粉末20mgをそれぞれ計り取り、よく混合しペースト状にした。電気石（トルマリン）粉末の粒径は、0.1～10μm程度である。そしてこのペーストを10cm×10cmサイズのカーボンクロス製ガス拡散層の表面に均一に塗布し、自然乾燥させた。この方法で2枚の電極を作製し、ナフィオン（同上）の112膜（乾燥厚さ50μm）の表裏面にホットプレスにて接合した。このようにして作製した電極-電解質接合体を用いて燃料電池セルを形成した。

そしてこのようにして製作した燃料電池セルを用い、正極に空気、負極に純水素をそれぞれ2atmで供給し、放電電流と電圧の関係を調べた。

【0021】＜比較例＞上記実施例1においてPt担持炭素粉を3倍の60mgとし、電気石を配合せずに触媒層を作製し、燃料電池セルを形成した。そしてこの燃料電池セルも同様に、正極に空気、負極に純水素をそれぞれ2atmで供給し、放電電流と電圧の関係を調べた。

【0022】図3は、実施例1（電気石粉末配合）と、比較例（電気石なし、Pt担持炭素粉3倍量）の電極触媒を用いたそれぞれの燃料電池セルについて充放電試験

を行った時の放電電流と電圧との関係を示したものである。横軸に電流密度 (A/cm^2) を採り、縦軸に電圧 (V) を採っている。

【0023】この図3に示されるように、実施例1と比較例とを較べたときに、実施例1の方が比較例よりも、測定した全電流密度範囲 ($0 \sim 1.0 A/cm^2$) において高い電圧値を示しており、このことより実施例1の電極を用いることにより従来の比較例よりも高い電池出力が得られ、優れた電池特性を有することが明らかとなった。そしてこのことより電極触媒層に電気石(トルマリン)を配合することが電池特性の向上に有効であり、Pt触媒量の低減に寄与するものであることも明らかとなった。

【0024】また、図4は、電気石(トルマリン)の配合量と開路電圧との関係を測定したものである。横軸に電気石配合量 (wt %) を採り、縦軸に開路電圧 (V) を採っている。そしてこの図4より明らかのように、電気石の配合量が 2.5 wt %当たりで最も高い開路電圧を示し、電気石の配合量としては、1.5 ~ 3.0 wt %の範囲が適量であることもわかった。

【0025】<実施例2>カーボンブラックの微粉末に重量比で 20 %となるように Pt を担持した Pt 搅拌炭素粉を 20 mg、パーフルオロスルホン酸ボリマのイオン交換樹脂であるナフィオン(商品名、デュポン社)のアルコール溶液(ボリマ含量 10 %)をボリマ含量 40 mg 相当、チタン酸バリウム粉末 20 mg をそれぞれ計り取り、よく混合しペースト状にした。そしてこのペーストを $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ サイズのカーボンクロス製ガス拡散層の表面に均一に塗布し、自然乾燥させた。この方法で 2 枚の電極を作製し、ナフィオン(同上)の 112 膜(乾燥厚さ $50 \mu\text{m}$)の表裏面にホットプレスにて接合した。このようにして作製した電極-電解質接合体を用いて燃料電池セルを形成した。そして実施例1の場合と同様、正極に空気、負極に純水素をそれぞれ 2 atm で供給し、放電電流と電圧の関係を調べた。

【0026】図5は、実施例2(チタン酸バリウム粉末配合)と、比較例(チタン酸バリウムなし、Pt 搅拌炭素粉 3 倍量)の電極触媒を用いたそれぞれの燃料電池セルについて充放電試験を行った時の放電電流と電圧との関係を示したものである。

【0027】この図5に示されるように、実施例2と比較例とを較べたときに、実施例2の方が比較例よりも、測定した全電流密度範囲 ($0 \sim 1.0 A/cm^2$) において高い電圧値を示しており、このことより実施例2の電極を用いることにより従来の比較例よりも高い電池出力が得られ、優れた電池特性を有することが明らかとなった。そしてこのことより電極触媒層にチタン酸バリウムのような強誘電体物質の粉末を配合することが電池特性の向上に有効であり、Pt触媒量の低減に寄与するものであることも明らかとなった。

【0028】また、図6は、チタン酸バリウムの配合量と開路電圧との関係を測定したものである。この図6より明らかのように、チタン酸バリウムの配合量が 2.5 wt %当たりで最も高い開路電圧を示し、チタン酸バリウムの配合量としては、1.5 ~ 3.0 wt %の範囲が適量であることもわかった。チタン酸バリウムと同様の作用を示す誘電体物質として、BaO, TiO₂, PbTiO₃, Bi₄Ti₃O₁₂, BaMgF₄, PbZr_xTi_{1-x}O₃ 等がある。

【0029】<実施例3>カーボンブラックの微粉末に重量比で 20 %となるように Pt を担持した Pt 搅拌炭素粉を 20 mg、パーフルオロスルホン酸ボリマのイオン交換樹脂であるナフィオン(商品名、デュポン社)のアルコール溶液(ボリマ含量 10 %)をボリマ含量 40 mg 相当、ボリフッ化ビニリデン粉末 20 mg をそれぞれ計り取り、よく混合しペースト状にした。そしてこのペーストを $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ サイズのカーボンクロス製ガス拡散層の表面に均一に塗布し、自然乾燥させた。この方法で 2 枚の電極を作製し、ナフィオン(同上)の 112 膜(乾燥厚さ $50 \mu\text{m}$)の表裏面にホットプレスにて接合した。このようにして作製した電極-電解質接合体を用いて燃料電池セルを形成した。そして正極に空気、負極に純水素をそれぞれ 2 atm で供給し、放電電流と電圧の関係を調べた。

【0030】図7は、実施例3(ボリフッ化ビニリデン粉末配合)と、比較例(ボリフッ化ビニリデンなし、Pt 搅拌炭素粉 3 倍量)の電極触媒を用いたそれぞれの燃料電池セルについて充放電試験を行った時の放電電流と電圧との関係を示したものである。

【0031】この図7に示されるように、実施例3と比較例とを較べたときに、実施例3の方が比較例よりも、測定した全電流密度範囲 ($0 \sim 1.0 A/cm^2$) において高い電圧値を示しており、このことより実施例3の電極を用いることにより従来の比較例よりも高い電池出力が得られ、優れた電池特性を有することが明らかとなった。そしてこのことより電極触媒層にボリフッ化ビニリデンのような強誘電性高分子物質の粉末を配合することが電池特性の向上に有効であり、Pt触媒量の低減に寄与するものであることも明らかとなった。

【0032】また、図8は、ボリフッ化ビニリデンの配合量と開路電圧との関係を測定したものである。この図8より明らかのように、ボリフッ化ビニリデンの配合量が 2.5 wt %当たりで最も高い開路電圧を示し、ボリフッ化ビニリデンの配合量としては、1.5 ~ 3.0 wt %の範囲が適量であることもわかった。

【0033】<実施例4>カーボンブラックの微粉末に重量比で 20 %となるように Pt を担持した Pt 搅拌炭素粉を 20 mg、パーフルオロスルホン酸ボリマのイオン交換樹脂であるナフィオン(商品名、デュポン社)のアルコール溶液(ボリマ含量 10 %)をボリマ含量 40 mg

mg相当、磁性体である鉄フェライト ($FeO \cdot Fe_2O_3$) 粉末 20 mgをそれぞれ計り取り、よく混合しペースト状にした。そしてこのペーストを $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ サイズのカーボンクロス製ガス拡散層の表面に均一に塗布し、自然乾燥させた。この方法で 2 枚の電極を作製し、ナフィオン(同上)の 112 膜(乾燥厚さ $50 \mu\text{m}$)の表裏面にホットプレスにて接合した。このようにして作製した電極-電解質接合体を用いて燃料電池セルを形成した。そして正極に空気、負極に純水素をそれぞれ 2 atm で供給し、放電電流と電圧の関係を調べた。

【0034】図 9 は、実施例 4(鉄フェライト粉末配合)と、比較例(鉄フェライトなし、Pt 搾持炭素粉 3 倍量)の電極触媒を用いたそれぞれの燃料電池セルについて充放電試験を行った時の放電電流と電圧との関係を示したものである。

【0035】この図 9 に示されるように、実施例 4 と比較例とを較べたときに、実施例 4 の方が比較例よりも、測定した全電流密度範囲 ($0 \sim 1.0 \text{ A/cm}^2$)において高い電圧値を示しており、このことより実施例 4 の電極を用いることにより従来の比較例よりも高い電池出力が得られ、優れた電池特性を有することが明らかとなつた。そしてこのことより電極触媒層に鉄フェライトのような強磁性体物質の粉末を配合することが電池特性の向上に有効であり、Pt 触媒量の低減に寄与するものであることも明らかとなつた。

【0036】また、図 10 は、鉄フェライトの配合量と開路電圧との関係を測定したものである。この図 10 より明らかのように、鉄フェライトの配合量が 25 wt % 当たりで最も高い開路電圧を示し、鉄フェライトの配合量としては、15 ~ 30 wt % の範囲が適量であることもわかつた。

【0037】本発明は、上記した実施の形態に何等限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記実施例では、高分子固体電解質にナフィオン(デュボン社、登録商標)を用い、電極触媒層のイオン伝導性物質にもこれと同じ材料を用いたが、必ずしもこの材料に限定されるものではなく、ポリスチレン系の高分子固体電解質を用いたり、あるいは電極触媒層のイオン伝導性物質にポリスチレン系のものを用いる等適宜変更することは構わない。また触媒活性物質も上記各実施例の Pt に限らず、その他の貴金属 Pd, Ru, Os, Ir, Ru, Auなどを用いたときも触媒量を低減できることは、これらの貴金属の特性上容易に推察できるものである。

【0038】そして本発明に適用される「ラジカル活性化物質」としても、上記各実施例に示した電気石(トルマリン)やチタン酸バリウム、ポリフッ化ビニリデン、鉄フェライトに限らず、自己分極によりプラス極とマイ

ナス極とを有するに至る極性物質であれば、各種の無機系の強誘電体物質、あるいは有機系の強誘電性高分子物質が適用される。またコバルト系、ニッケル系などの各種の磁性体物質も同様に適用されるものである。

【0039】

【発明の効果】本発明の燃料電池電極によれば、電極触媒層に電気石(トルマリン)のような極性物質や強誘電性物質、あるいは磁性物質のようなラジカル活性化物質を配合することにより電池に供給される燃料(水素ガスなど)のラジカル化が促進されるものであるから、高い電池出力が得られ、その分触媒量を減らすことができるため材料コストの低廉化にも寄与するものである。

【0040】したがって本発明を自動車搭載用燃料電池などに利用すれば、高い電気出力が持続的に発揮されることはもとより、高価な触媒量を減らせることによりその電池コストの低減も図れ、その経済的利益は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施形態に係る高分子電解質型燃料電池の概略構成図である。

【図 2】図 1 に示した燃料電池の電極(燃料極、空気極)の断面構造図である。

【図 3】本実施例 1 の電極触媒と比較例の電極触媒との比較において燃料電池の放電電流-電圧特性の違いを示した図である。

【図 4】本実施例 1 の電極触媒における電気石の配合量と開路電圧との関係を示した図である。

【図 5】本実施例 2 の電極触媒と比較例の電極触媒との比較において燃料電池の放電電流-電圧特性の違いを示した図である。

【図 6】本実施例 2 の電極触媒におけるチタン酸バリウムの配合量と開路電圧との関係を示した図である。

【図 7】本実施例 3 の電極触媒と比較例の電極触媒との比較において燃料電池の放電電流-電圧特性の違いを示した図である。

【図 8】本実施例 3 の電極触媒におけるポリフッ化ビニリデンの配合量と開路電圧との関係を示した図である。

【図 9】本実施例 4 の電極触媒と比較例の電極触媒との比較において燃料電池の放電電流-電圧特性の違いを示した図である。

【図 10】本実施例 4 の電極触媒における鉄フェライトの配合量と開路電圧との関係を示した図である。

【符号の説明】

10 燃料電池

12 高分子電解質

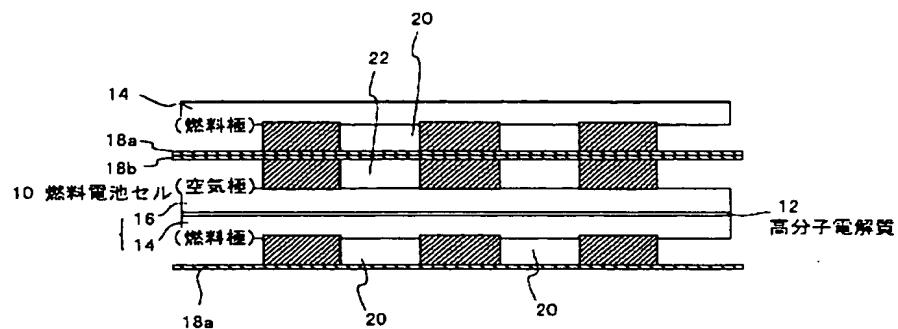
14 燃料極

14a 触媒層

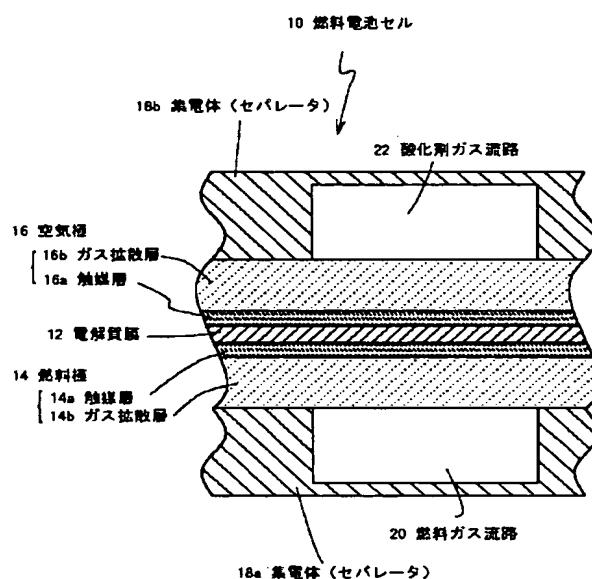
16 空気極

16a 触媒層

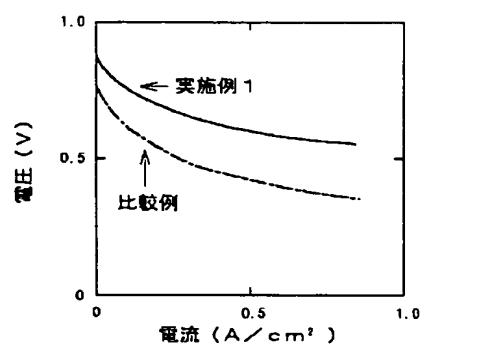
【図1】



【図2】

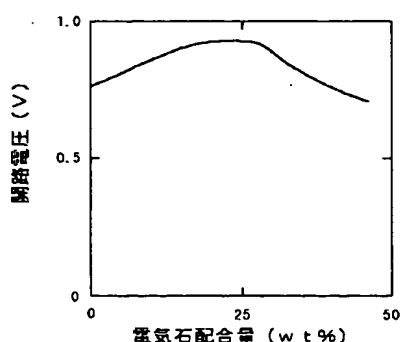


【図3】



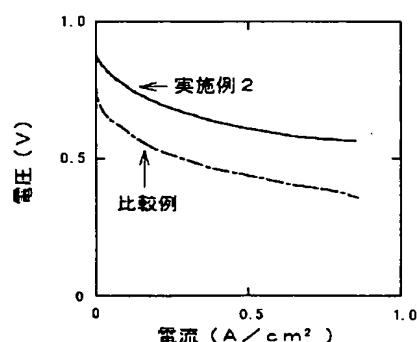
燃料電池セル（電気石）の電流-電圧特性

【図4】



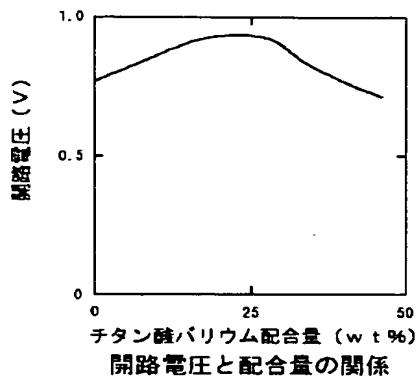
開路電圧と配合量の関係

【図5】

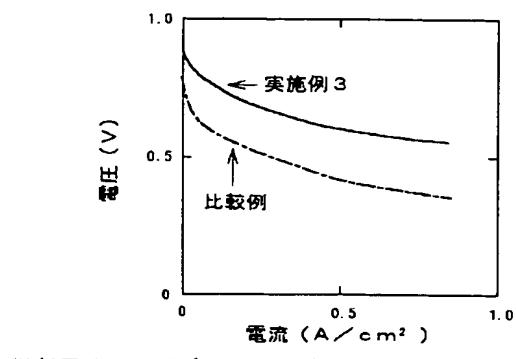


燃料電池セル（チタン酸バリウム）の電流-電圧特性

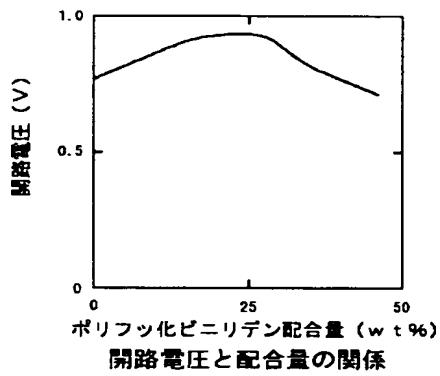
【図6】



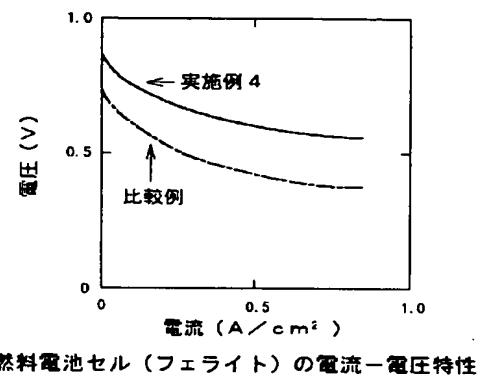
【図7】



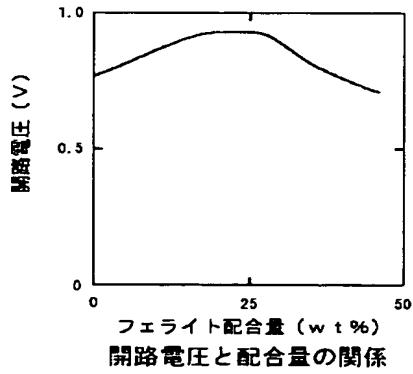
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB01 BB03 BB06
BB08 BB12 DD06 DD08 EE03
EE08 EE13 EE18
5H026 AA06 CC03 CX05 EE02 EE05
EE18